

***Е. В. Додонова\****

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

\**heldon@globaltrans.su*

Научный руководитель – проф., д-р техн. наук *В. А. Гольцов*

## КИНЕТИКА ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $Y_2Fe_{17}$

Исследована кинетика роста новых фаз в ходе индуцированных водородом прямого и обратного фазовых превращений в сплаве  $Y_2Fe_{17}$ . Показано, что развитие как прямого, так и обратного фазовых превращений замедляется с понижением температуры обработки. Построены изотермические кинетические диаграммы прямого и обратного фазового превращений. Установлено, что данные превращения протекают по механизму зарождения и роста, рассчитаны значения энергии их активации.

*Ключевые слова:* фазовое превращение, расчет диффузии, атомы водорода, РЗМ.

***Е. V. Dodonova***

## KINETICS OF HYDROGEN- INDUCED DIFFUSION PHASE TRANSFORMATIONS IN $Y_2Fe_{17}$ ALLOY

There has been investigated kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced direct and reverse phase transformation in  $Y_2Fe_{17}$  alloy. It is shown that evolution of these phase transformations decrease with temperature transformation decreasing. It was determined that these phase transformations proceed by mechanism of nucleation and growth. It was built isothermal kinetic diagrams of both the direct and reverse phase transformations and established the activation energy values for these hydrogen-induced phase transformations.

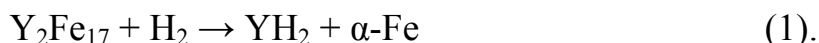
*Keywords:* phase transformation, diffusion calculations, hydrogen atoms, REM.

В настоящее время интерметаллические соединения типа  $R_2M_{17}$  ( $R = Sm, Y, Dy, Ho, Gd, M = Fe, Co$ ) привлекают значительное внимание вследствие их интересных магнитных свойств [1, 2]. В частности, соединения  $R_2M_{17}$  демонстрируют заметное улучшение магнитных свойств при их взаимодействии с атомами внедрения (H, N, C, B) [3–5].

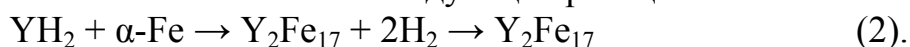
Хорошо известна новая перспективная технология – так называемый HDDR-процесс (гидрирование–декомпозиция–десорбция–рекомбинация) в сплавах типа  $R_2M_{17}$  ( $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Sm_2Co_{17}$  и т. д.) Посредством индуцированных водородом фазовых превращений (ИВФП), имеющих обратимый характер, можно улучшить структуру и магнитные свойства сплавов для постоянных магнитов [6].

Наиболее важным аспектом HDDR – процесса является то, что при его протекании происходит заметное измельчение микроструктуры сплава – начальный размер зерен  $\sim 150$  мкм уменьшается до  $0,1\text{--}0,3$  мкм [6]. При намагничивании нанокристаллический порошок HDDR проявляет заметное улучшение магнитных свойств, что позволяет использовать обработанный измельченный сплав для производства изотропных и анизотропных постоянных магнитов.

При HDDR-обработке сплав  $Y_2Fe_{17}$  претерпевает прямое ИВФП при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  и распадается на гидридную фазу  $YN_2$  и  $\alpha$ -фазу Fe по схеме:



В процессе эвакуации водорода при более высоких температурах происходит обратное фазовое превращение с рекомбинацией фаз, полученных в результате прямого превращения, в исходную матричную фазу  $Y_2Fe_{17}$ , которое может быть описано следующей реакцией:



После завершения стадии рекомбинации обработанный сплав, как правило, состоит из нанокристаллической фазы  $Y_2Fe_{17}$ .

Очевидно, что изучение кинетических особенностей вышеперечисленных ИВФП позволит контролировать микроструктуру и магнитные свойства этого сплава. Так, например, исследования кинетики прямого и обратного ИВФП, проведенных ранее в сплавах  $Sm_2Fe_{17}$  и  $Nd_2Fe_{14}B$  [7–8], дают возможность установить основные особенности этих преобразований; определить температурные интервалы протекания данного типа превращений; установить диффузионно-управляемый характер превращений; впервые построить Т–Т–Т диаграммы (температура – время превращения – степень превращения); установить влияние кинетических параметров на микроструктуру сплавов [9–10].

Для сплавов  $Y_2Fe_{17}$  вышеупомянутые кинетические особенности до настоящего времени не были известны, и поэтому основная цель настоящей работы – исследование особенностей кинетики прямого ИВФП (1) в сплаве  $Y_2Fe_{17}$  в диапазоне температур  $610\text{--}750^\circ\text{C}$  при давлении водорода  $0,1$  МПа, а также обратного ИВФП в данном сплаве в диапазоне температур  $630\text{--}750^\circ\text{C}$ .

Исследования кинетики прямых ИВФП проводилось на специальном водородно-вакуумном оборудовании с использованием магнитометрического метода Садикова [7]. Образцы сплава  $Y_2Fe_{17}$  в

виде порошка (диаметр частиц  $\sim 50$  мкм, масса обрабатываемого сплава  $\sim 1,2$  г) помещали в реакционную камеру, которая вакуумировалась до давления  $\sim 0,1$  Па. Затем сплав нагревали в вакууме до температур в пределах  $610\text{--}750$  °С. После создания изотермических условий реакционную камеру заполняли водородом до давления  $0,1$  МПа. Развитие прямых ИВФП в сплаве непрерывно контролировали по увеличению количества ферромагнитной фазы  $\alpha$ -Fe в образце.

После завершения прямого ИВФП в изотермических условиях при температурах от  $630$  до  $750$  °С, водород был эвакуирован вакуумным насосом до давления в рабочей камере  $\sim 10^{-2}$  Торр. С этого момента непрерывно контролировали развитие обратного ИВФП в сплаве  $Y_2Fe_{17}$  по уменьшению количества ферромагнитной фазы  $\alpha$ -Fe в образце. Затем, в соответствии с полученными данными, были построены изотермические кинетические кривые прямого и обратного ИВФП. Рентгеноструктурный анализ был выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-3.

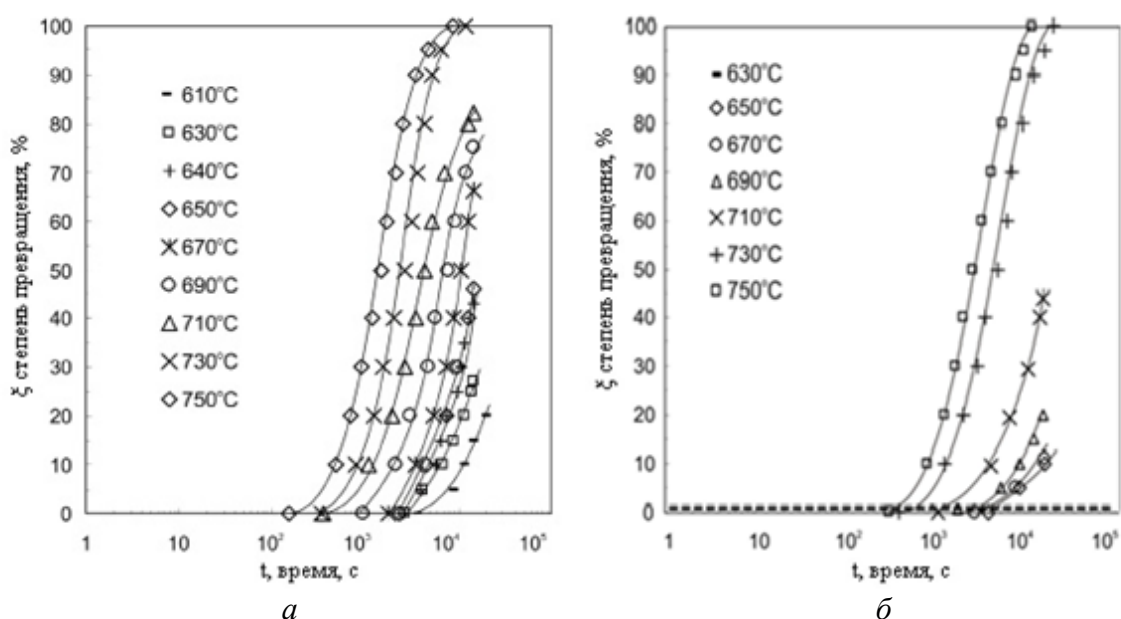


Рис. Кинетические кривые индуцированных водородом фазовых превращений при различных температурах обработки: *а* – прямое превращение; *б* – обратное превращение

Результаты исследования кинетики индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве  $Y_2Fe_{17}$  обобщены на рисунке в виде кинетических кривых. Как видно из рис. *а*, с увеличением температуры в узком интервале ( $140$  °С) от  $610$  °С до  $750$  °С прямое фазовое превращение значительно ускоряется. Необходимо также отметить, что при всех температурах существует заметный инкубационный период (от  $0,33 \times 10^4$  с при  $640$  °С до  $0,015 \times 10^4$  с при  $760$  °С).

На рис. 6 представлены результаты исследования обратного ИВФП в сплаве  $Y_2Fe_{17}$  при различных температурах, из которых следует, что при обратном превращении, как и при прямом, наблюдается значительный рост скорости превращения при увеличении температуры обработки в узком интервале температур (120 °С) от 630 °С до 750 °С. Необходимо также отметить, что при всех температурах также наблюдается инкубационный период обратного фазового превращения (от  $0,72 \times 10^4$  с при 650 °С до  $0,0288 \times 10^4$  с при 750 °С), что заметно больше, чем для прямого превращения при аналогичных температурах.

Форма кинетических кривых, как для прямого, так и для обратного ИВФП, свидетельствующая о постепенном замедлении превращения с понижением температуры, а также зависимость инкубационного периода от температуры, позволяет предположить, что данные фазовые превращения протекают по механизму зарождения и роста [11]. Необходимо отметить, что полученные результаты согласуются с ранее полученными данными для сплавов  $Nd_2Fe_{14}V$  и  $Sm_2Fe_{17}$  [7, 8]. Фазовые превращения в этих сплавах значительно ускоряются при повышении температуры обработки в пределах 610–750 °С. Анализ механизма изучаемых превращений, а также расчет энергии активации прямого и обратного ИВФП осуществляли в рамках классической кинетической теории фазовых превращений [11].

Определены значения энергии активации для различных степеней превращения, которые составили для прямого превращения от 163 до 242 кДж / моль, для обратного от 227 до 383 кДж / моль. Полученные значения энергии активации соответствуют значениям энергии активации диффузии атомов железа в сплавах R-T (где R – редкоземельный металл, T – переходный металл)  $\sim 250$  кДж / моль [14], и самодиффузии атомов Fe в матрице  $\alpha$ -Fe (196–306 кДж/моль) [15, 16], тогда как энергия активации диффузии атомов водорода в сплавах R–T составляет  $\sim 45$  кДж / моль [14].

Следовательно, можно полагать, что описанное выше прямое и обратное ИВФП в сплаве  $Y_2Fe_{17}$  контролируется диффузией атомов железа.

Таким образом, в данной работе исследована кинетика индуцированных водородом прямого и обратного фазовых превращений в сплаве  $Y_2Fe_{17}$ . Показано, что развитие как прямого, так и обратного фазовых превращений ускоряется с повышением температуры обработки. Построены изотермические кинетические диаграммы прямого и обратного фазового превращений. Установлено, что данные превращения протекают по механизму зарождения и роста, рассчитаны значения энергии их активации, которые сопоставимы со значениями энергии активации диффузии атомов железа в сплавах редкоземельных и переходных металлов, из чего можно предположить, что изучаемые ИВФП контролируются диффузией атомов железа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The study of magnetocaloric effect in  $R_2Fe_{17}$  ( $R = Y, Pr$ ) alloys / K. Mandal [et al.] // Phys. D. : Appl. Phys. 2004. Vol. 262, № 19. P. 26–28.
2. Magnetic properties of  $Gd_2Co_{17-x}Si_x$  Compounds / Bao-gen Shen [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 15. № 3. P. 223–225.
3. Fujii H. Interstitial alloys as hard magnetic materials / H. Fujii, I. Sasaki, K. Koyama // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 242–245. № 1. P. 59–65.
4. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of  $Y_2Fe_{17}$  / S. A. Nikitin [et al.] // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 260. P. 5–6.
5. Bartolome' J. Magnetic relaxation phenomena in  $R_2Fe_{17}$  ( $R = Y, Dy, Er, Ho$ ) and C and H derivatives / J. Bartolome [et al.] // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 208–210. P. 356–357.
6. Liu Yi. Handbook of Advanced Magnetic Materials / Yi Liu, D. J. Sellmyer, D. Shindo. Boston : Springer, 2006. P. 1802.
7. Rybalka S. B. Some kinetic and microstructural aspects during hydrogen-induced phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloys / S. B. Rybalka, E. V. Dodonova, V. A. Didus // J. Alloys Compd. 2005. V. 401–406. P. 588–594.
8. Rybalka S. B. The kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced phase transformations in  $Sm_2Fe_{17}$  hard magnetic alloy / S. B. Rybalka, E. V. Dodonova, K. P. Skokov // Bull. South Ural State University: Mathematics, Mechanics, Physics. 2011. Vol. 32, № 5. P. 109–114.
9. The disproportionated structure of  $Sm_2Fe_{17}$  observed by high resolution scanning electron microscopy / J. C. Clarke [et al.] // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 232. P. L12–L15.
10. Rybalka S. B. Nanocrystalline microstructure formation during hydrogen-induced phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  hard magnetic alloy / S. B. Rybalka // Letters on Materials. 2012. Vol. 2. № 1. P. 49–53.
11. Christian J. W. The Theory Transformations in Metals and Alloys / J. W. Christian. Oxford: Pergamon Press, 2002. P. 1193.
12. Becker R. Kinetische behandlung der keimbildung in uebersaetigen daempfen / R. Becker, W. Doering // Ann. Der Phys. 1935. Vol. 24. № 8. P. 712–752.
13. Becker R. Die keimbildung bei der ausscheidung in metallischen mischkristallen / R. Becker // Ann. Der Phys. 1938. Vol. 32. № 1. P. 128–138.
14. Coey J. M. D. Interstitial intermetallics / J. M. D. Coey // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 159. P. 80–86.
15. De Campos M. F. Modeling the Heat Treatment of Dy-Diffused  $Nd_2Fe_{14}B$  Magnets: The Shell Model / M. F. de Campos // Materials Science Forum. 2012. Vol. 727–728. P. 146–150.
16. Герцрикен С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. Москва : ГИФМЛ, 1960. 564 с.